(1) Veröffentlichungsnummer:

0 154 705 A2

	_	
4	•	
U	W	

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

2 1)	Anmeldenummer:	84115374.5
-------------	----------------	------------

(51) Int. Cl.4: C 25 D 21/12

Anmeldetag: 13.12.84

(1) Priorität: 03.02.84 DE 3404267

71 Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin und Bergkamen,
Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11,
D-1000 Berlin 65 (DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.09.85
Patentblatt 85/38

Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB

Erfinder: Dahms, Wolfgang, Hermsdorferstrasse 53 A,
 D-1000 Berlin 26 (DE)

Werfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern durch Messung der maximalen Stromdichte und kontinuierliche automatische Zudosierung von Glanzzusätzen bei Feststellung von Sollwert-Abweichungen, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Stromdichte mittels cyclischer Voltametrie gemessen und eventuelle Abweichungen vom Sollwert durch automatische Zudosierung mittels elektronischer Dosiereinrichtungen ausgeglichen werden.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Kupferüberzügen mit jeweils bestmöglichen physikalischen Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Anoden- oder Kathodenmaterial, vorzugsweise zur Verstärkung von Leiterbahnen auf gedruckten Schaltungen und zum Aufbau von Metallschichten auf Leitern oder Nichtlei-

terr

FD 0 15

ACTORUM AG

10

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1.

Galvanische Bäder unterliegen während ihres Betriebes naturgemäß einem ständigen Verbrauch an ihren Bestandteilen, welche zum Erhalt gleicher Abscheidungsbedingungen und damit zur Erzielung der gewinschten Qualität der abzuscheidenden Überzüge ständig zudosiert werden müssen. Dies erfordert eine vorherige Feststellung der jeweiligen Konzentration an den einzelnen Bestandteilen um Unter- oder auch Überdosierungen zu vermeiden. Während die Feststellung der Metallionenkonzentration durch analytische Methoden und Leitfähigkeitsmessungen bereits befriedigend gelöst ist, besteht ein Grundbedürfnis, auch den Gehalt an solchen Bestandteilen zu überwachen und zu ergänzen, die als Glanzbildner bzw. Inhibitoren eine außerordentlich wichtige Funktion erfüllen.

Auch diese Substanzen unterliegen während des Stromdurchlaufs

20 einem ständigen Verbrauch, dessen Überwachung mit besonderen
Schwierigkeiten verbunden ist, da es sich überwiegend um Mischung mehrerer organischer Substanzen handelt, die in unterschiedlichen und zudem extrem niedrigen Konzentrationen vorliegen und je nach Konstitution verschiedenartig abgebaut bzw.

25 zersetzt werden.

Es ist zwar bereits vorgeschlagen worden, den aktuellen Zustand mit analytischen Methoden zu ermitteln, wobei man sich der Auswertung von Tafel-Geraden oder der cyclischen Voltame30 trie (Plating and Surface Finishing 65 (1978) 5/60f und 69 (1982) 3/62f bediente. Eine Anwendung dierser Methoden wird - auch bereits in der DE-OS 27 57 458 beschrieben, wobei jedoch diskontinuierlich gearbeitet wird und außerdem zusätzlich zwei Referenzelektrolyte eingesetzt werden missen.

Eine kontinuierliche Arbeitsweise ist mit den bekannten Methoden nicht möglich.

Postanschrift: Schering Aktlengesellschaft, Postfach 65:03:11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher: Berin-Wedding, Mulierstraße 170-178 - Telegramme: Scheringchemie Berin-Verstand, Or Herbert Asmis, Dr. Christian Bruhn. Dr. Heinz Hannse: Horst Kramp, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Witzel Vorstzender des Autsichterats Hans-Jurgen Hamsen Vorstand, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Witzel Vorstzender des Autsichterats Hans-Jurgen Hamsen Scheringen Hamsen Handeisregister: AG Charlottenburg 93 H8B 283 und AG Kamen HRB 3061 - Beriner Commerzbank AG, Berin Konto-Nr. 108700600, Bankleitzani 100 400 00 - Beriner Handeis- und Planklurter Bank, Berlin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzani 100 202 00 - Deutsche Bank, Berlin AG, Konto-Nr. 1175-101, Bankleitzahi 100 100 10

į

35

15

25

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen mit bestmöglichen physikalischen Eigenschaften durch Einsatz eines Messverfahrens und kontinuierliche Zudosierung von verbrauchten Glanzzusätzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den in den Ansprichen gekennzeichneten Gegenstand gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen be-10 schrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht in überraschender Weise die galvanische Abscheidung von Kupferüberzügen mit bestmöglichen physikalischen Eigenschaften und elektrischen Kenndaten unabhängig von Anoden- oder Kathoden-material. Von besonderem technischen Vorteil ist es hierbei, daß der laufende Wechsel der Kathodenart- und fläche ohne Einfluß auf die Qualität der Überzige ist. Die Zudosierung der Glanzzusätze wird mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens außerdem in technisch eleganter Weise vollautomatisch gelöst.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt mittels der cyclischen Voltametrie, bei der durch einen Funktionsgenerator das Potential zwischen einer Bezugselektrode, vorzugsweise Silber/Silberchlorid, und einer rotierenden Platin-Scheibenelektrode zwischen den Umkehrpunkten -0,2 V und +1,8 V mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec. cyclisch verändert wird.

Im sauren galvanischen Kupferbad tritt als Sollwert ein Peak im Anodenbereich bei etwa +0,3 V gegen Silber/Silberchlorid auf, dessen Höhe von einem elektrischen Steuergerät überprüft wird und das gegebenenfalls entsprechende Dosierimpulse auf eine Dosierpumpe mit den gewinschten Glanzbildnern überträgt. Während der Elektrolyse wird der Peak kleiner und wird durch Zudosierung der verbrauchten Glanzbildner wieder auf die

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher Benn-Wedning, Mulierstraße 170-178 Telegramme Scheringcheme Berlin

Verstand: Dr. Herbert Asmis, Dr. Chinstan Brunn, Or. Heinz mannse, Horst Kramp, Or. Klaus Ponie, Dr. Horst Miczel, Verntzender des Aufschistats, Hand-ungen manden Sitz der Gesensmaft, Benin und Bergkamen - Handeusregister AG, Ghandtonnung 33 HRB 283 und AG, Mamen HRB 0551, Beroner Cummerstank AG, Benin Konto-Na 1687/30500, Bankierzant 170 400,000 Beniner Handers- und Frankfurfer Bank, Benin Konto-Na 70045224, Bank Adam 100 200,000 Deutsche Bank, Bank AG, Konto-Na 2415038, Bankierzant 160 700,000 Postscheckamt Bankin West, Konto-Na, 175-191, Bankierzant, 176-190 sg.

gelöst.

5

- . Standhöhe gebracht.
 - Das elektronische Steuergerät, ein Komparator, vergleicht die vom Verstärker, einem Potentiostaten, am Maximum erzeugte Spannung im Zeitraum von etwa zwei Zyklen, vorzugsweise 1 Minute. Falls dann innerhalb dieser zwei Zyklen nicht kurzfristig die gewiinschte Spannung mit der gewiinschten Polarität auftritt, wird erfindungsgemäß ein Dosierimpuls für die Dosierpumpe aus-
- Zur Stabilisierung des Systems wird eine Wartezeit von etwa 10 2 Minuten eingehalten, bevor eine weitere Messung durch Vergleich und gegebenenfalls bei Abweichung vom Sollwert eine erneute Zudosierung von Glanzbildnern erfolgt.
- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine bestmögliche 15 gleichmäßige Kupferabscheidung. Bei konventionellen Verfahren übliche Störungen, die beim Wechseln der Kathodenart, wie beim sogenannten Panel- oder Pattern Plating, oder nach Arbeitspausen oder Säubern der Anoden auftreten, werden vermieden. Aufgrund der Schnelligkeit der elektronischen Informationsweiter-20 gabe werden Änderungen in der Zusammensetzung des Bades sofort erfaßt und ausgeglichen. Der Anteil an unbrauchbaren Platten, die zum Beispiel bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen nach herkömmlichen Verfahren entsteht, wird hierdurch in 25 großem Maße vermindert.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich an sich bekannte VA-Detectoren und VA-Scanner sowie übliche Geräte für die Polarographie und die Voltametrie in Kombination mit einem elektronischen Steuer- und Dosiergerät verwenden.

Als saure Kupferbäder können alle Elektrolyte bekannter Zusammensetzung eingesetzt werden, die im allgemeinen folgende 35 Grundzusammensetzung besitzen:

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher Berlin-Nedding, Mullerstraße 170-178 Telegramme: Schering Cherine Berlin,

Vorstand Dr. Herbert Asmis, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Hannse, Horsi Kramp, Dr. Klaus Poble, Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats, Hans-Jurgen Hamann Stz ber Geseitschaft, Bertin und Bergkamen Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 und AG Kamen HRB 0061 Bertiner Commerzbank AG, Bertin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 400 00 Bertiner Hancels- und Frankfurter Bank, Bertin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Bertin AG, Konto-Nr. 241508, Bankleitzahl 100 700 00 Postscheckamt Bertin West, Konto-Nr. 1175-101, Bankleitzahl 100 100 100

1

30

20

Kupfersulfat (Cu	.511 ₂ 0)	50 -	250	g/Liter
	vorzugsweise	60 -	80	g/Liter
Schwefelsäure		50 -	250	g/Liter
•	vorzugsweise	180 -	250	g/Liter
Natriumchlorid		0,05 -	0,25	g/Liter
	vorzugsweise	0.06 -	0.10	o/liter

Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch 10 andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Das Bad enthält außerdem übliche Glanzzusätze.

15 Die Arbeitsbedingungen des Kupferbades sind wie folgt:

pH-Wert: ≤ 1·

15-35°C, vorzugsweise 25°C Temperatur:

0,5 bis 8 A/dm^2 , vorzugsweise 2 bis 4 A/dm^2 Stromdichte:

Die Elektrolythewegung erfolgt durch Einblasen von Luft.

Folgende Parameter können vorzugsweise zur erfindungsgemäßen Steuerung verwendet werden:

25 Erster Umkehrpunkt: -0,1V bis -0,4 V Zweiter Umkehrpunkt: +1,6 V bis +2,0 V Bezogen jeweils auf eine Silber/Silberchloridelektrode.

Geschwindigleit der Potentialänderung: 10 bis 1000 mV/s, 30 vorzugsweise 100 mV/s.

Maximum des Peaks: + 0,335 V + 0,07 V.

Es wird einfacher Gleichstrom verwendet, ein Strom von 35 4 x 10 $^{-4}$ A wird zu 1 V verstärkt und ausgewertet.

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher: Benin/Medong, Mauerstrate 170-73 Telegranne Scheringsheine Benin

Verstand: Dr. Herdert Asmis, Dr. Christian Bruhn, Dr. Heinz Hannse, Horst Kramp, Dr. Klaris Pohle, Dr. Horst Witter. Verstzender des Autschrießen hamban. Sitz der Gesellschaft: Berin und Bergkamen - Handesregister. AG Chanditendung 93 HRB 283 und AG Kamen HRB 5051 - Berinst Commerzatink AG Barin Konto-Fe. 108706900, Bankfeitzant 100 400 00. Berliner Handes-- und Frankfurter Bank, Berlin, Konto-Fe. 70045224. Bankfeitzaht 100 202 00. Deutsche Sank Berlin Konto-Fe. 1175-101, Bankfeitzaht 100 100 10.

10

20



Die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode bestehen zweckmäßiferweise aus Platin oder einer Platinlegierung. Die Gegenelektrode kann auch aus Kupfer oder einer Kupferlegierung bestehen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode beträgt 500 bis 3000 U/Min, vorzugsweise 2500 U/min. Der Durchmesser des Platinkerns beträgt etwa 3 mm.

Die nachstehend beschriebenen Figuren und die Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Ein Blockschaltbild des erfindungsgemäß zu verwendenden Komparators ist aus <u>Figur 1</u> ersichtlich.

Hierin bedeuten: 1 Komparator

2 Timer 1 (40-90 s)

3 Timer 2 (30 s)

4 Timer 3 (1,5 s)

5 Timer 4 (2 min)

6 Dosierpumpe A

7 Dosierpumpe B

8 Scanner S

So lange die Spannung /-Uein/)/Uref/ ist, entsteht mit jedem

Durchlauf der Dreieckspannung ein Impuls, der den Timer T 1

zurücksetzt.

Wenn die Spannung /-U ein /(/U ref / ist, entfallen diese Impulse.

Der Timer T 1 läuft ab und startet die Timer T 2 und T 3 für

die Dosierung mit den entsprechenden Dosierzeiten.

Der Komparator ist mit zwei verschiedenen Dosierzeiten ausgerüstet, damit verschiedenartige Dosierpumpen A und B angeschlossen werden können. Mittels des Schalters S wird die Dosierzeit gewählt. Nach Ablauf der gewählten Dosierzeit wird der Timer T 4 gestartet. Dieser verhindert – zur Stabilisierung des Dosiersystems – weitere Dosierungen für die Zeit T 4, wie

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besuchen: Berlin-Wedding, "Autierstraße 170-178 Telegramme. Scheringcheme Berlin Vorsitand: Dr. Herneri Asmis, Dr. Christian Bruhn, Dr. Heinz Hannse, Horst Kramp, Dr. Klaus Ponie, Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrass: Hans-Jurgen Hamann Sitz der Gesellschaft, Berlin und Bergkamen. Handeisregister: AG Chanottendurg 93 HRB 283 und AG Kamen HRB 2051. Berliner Commerztank AG, Berlin, Konto-Nr. 108700600. Bankleitzahl 100 400 00. Berliner Handeis- und Frankfurter Bank, Berlin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00. Deutsche Bank Berlin AG. Konto-Nr. 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10.

35

dies aus Figur 2 ersichtlich ist.

Figur 2 zeigt eine Meßanordnung mit folgenden Bedeutungen:

5

1 Funktionsgenerator (VA Scanner 612)

2 Potentiostat

(VA Detector 611)

3 Komparator

4 Dosierpumpe

5 Elektronische Zelle mit a) Arbeitselektrode 10

b) Gegenelektrode

c) Bezugselektrode

zeigt eine weitere Meßanordnung unter Verwendung des Komparators aus Figur 1, wobei ein Teil des 15 Glanzzusatzes über einen Amperstundenzähler zudosiert wird.

Hierin bedeuten: 1 Funktionsgenerator

20

2 Potentiostat

3 Komparator

4 Dosierpumpe I

5 Dosierpumpe II

6 Amperstundenzähler

25

7 Elektronische Zelle mit a) Arbeitslektrode

Gegenelektrode

c) Bezugselektrode

Figur 4 zeigt das Blockschaltbild eines weiteren erfindungs-30 gemäß zu verwendenden Komparators, hier ein Zweistufen-Komparator.

- Hierin bedeuten: 1 Komparatoren

7 Dosierpumpe B

2 Timer 1

8 Schalter S

35

3 Timer 2

4 Timer 3

5 Timer 4

6 Dosierpumpe A

Postanschrift: Schering Aktiengeselischaft, Postfach 65:03:11, D-1000 Berlin 65 - Für Bepubler Behn-Webbing, Millerstraße 170-173 - Telegramme, Scheringtherne Berin

Vorstand: Or. Herbert Asmis, Dr. Christian Brunn, Or. Heinz Hannbe, Horst Kramp, Or. Kraus Pohle, Dr. Horst Wild Horst Jorgitzender des Auts ditsrafs. Hann-Jurgen Hamnessenster AG Charontenburg 93 HRB 233 und AG Kamen HRB 0061. Beinner Commercitativ AG, Beinner Kontokur 1004/10500. Beinner Handessenster AG Charontenburg 93 HRB 233 und AG Kamen HRB 0061. Beinner Commercitativ AG, Beinner Kontokur 7004/5224, Banka train 1004/2020. Deutscha Bank Beinn AG, Kontokur 1004/5224, Banka train 1004/5220. Deutscha Bank Beinn AG, Kontokur 1004/5224, Banka train 1004/5224.

Es werden zwei Referenzspannungen vorgegeben, wobei /Uref 1/C/Uref 2/ ist. Wird /Uref 1/ unterschritten, so wird die Dosierpumpe 1 angesteuert. Wird dagegen /Uref 2/ iiberschritten, so wird die Dosierpumpe 2 angesteuert, so daß zwei Glanzbildner zudosiert werden können. Siehe hierzu auch die Figur 5.

Figur 5 zeigt eine Meßanordnung mit folgenden Bedeutungen:

10

5

- 1 Funktionsgenerator
- 2 Potentiostat
- 3 Zweistufenkomparator
- 4 Dosierpumpe I
- 15 5 Dosierpumpe II
 - 6 Elektronische Zelle mit a) Arbeitselektrode
 - b) Gegenelektrode
 - c) Bezugselektrode

20

25

Figur 6 zeigt schließlich die Meßzelle in Seitenansicht.

Hierin bedeuten: 1 Behälter mit Ablauf und Zuspeisung

2 rotierende Scheibenelektrode

3 Gegenelektrode (Platin)

4 Bezugselektrode (Silber/Silberchlorid)

In einigen Fällen kann es sich als zweckmäßig erweisen, die erfindungsgemäße Messung in einem kontinuierlich verdünnten Zustand vorzunehmen, wobei bis zu einer Verdünnung von 1 + 9 mit Wasser, darüberhinaus bis zu Verdünnungen von 1 + 999 mit zusatzfreiem Kupferelektrolyten, verdünnter Schwefelsäure oder wäßrigen Alkali- oder Erdalkalisalzlösungen verdünnt werden kann.

35

30

Poetanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Poetfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher Bernn-Wedding, Mullerstraße 170-178 Telegramme Scheringchemie Berin

Vorstand: Dr. Herbert Asmis, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Hannse, Horst Kramp, Dr. Klaus Ponie, Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats, Hans-Jürgen Hamann Sitz der Geseitschaft: Bertin und Bergikamen - Handeisregister AG Charlottenburg 93 Hhfb 283 und AG Kamen HRB 0061 - Bertiner Commerzdank AG, Bertin, Konto-Nr. 08470600, Bankleitzant 100 4000 - Bernerer Handeis- und Frankfurter Bank, Bertin, Konto-Nr. 70045224 - Bankleitzant 100 202 00 - Deutsche Bank Bertin AG, Konto-Nr. 1175-101, Bankleitzant 100 100 100 - Postscheckamt Bertin West, Konto-Nr. 1175-101, Bankleitzant 100 100 100

BEISPIEL 1

Einem Kupferbad der Zusammensetzung

. 80 g/l Kupfersulfat (CuSO₄.5 H₂0)

180 g/l Schwefelsäure (konz.)

0,08 g/l Natriumchlorid

wurden 10 ml/l eines fiblichen Glanzbildners auf Basis von Disulfid / Polyglykol

zugesetzt. Als Anoden wurden Kupferkugeln mit einem Durchmesser von 12 mm gewählt, die 0,04 % Phosphor enthalten und 10 sich in Titankörben befanden.

Das Bad wurde jeweils 2 Ah/l betrieben und mit einer Dosierung von 3 kg des genannten Glanzbildners für 10000 Ah nach konventioneller Methode dosiert. Nach 10 Ah/l wurden die Anoden zum Reinigen aus dem Elektrolyten entnommen. Danach wurde in gleicher Weise durchgearbeitet.

Als Parameter zur Beurteilung wurde das optische Aussehen, die Bruchelongation, die Gleichmäßigkeit der Abscheidung im Bohrloch und die Grenzstromdichte gewählt.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt:

2 5	Alter Ah/l	Aussehen	Bruchelongation %	Gleichm. im Bohrloch	Grenzstrom A/dm ²
. رے	0	matt	5	schlecht	6,0
	2	gut	18	ausreichend	5,5
	4	matt	24	gut	4,5
	6	gut	20	gut	5,5
30	8	gut	20	gut	6,0
	10	gut	22	gut	6,0
_	Reinig	ung			
_	12	matt	7	schlecht	6,0
	14	gut	17	ausreichend	5,5
35	16	matt	25	gut	4,5
	18	gut	20	gut	5,5
	20	gut	21	gut	6,0

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03.11, D-1000 Berlin 65 - Für Besichert Berin-Wedning 11. entratie 170-73. Telegramme. Schernscheme Berin.

/orstand: Dr. Hercert Asmis, Cr. Chinston, Brutin, Dr. Heinz Handise, Horst Kramb, Or. Klaus Ponie. Dr. Horst Wilde. "Vorsitzender des Außschterits. Hand uurgen Handen Sitz der Geselschaft: Berüh und Bergramen." Handesregister AG Chanatiendung 93 HPB 233 und AG Kamen HPB 1081. Ben her Commerctank AD, Berüh Kontolik. 2415008. Bankierzant 100-000. Berüher Handes- und Frankluner Bank, Benin, Kontolik. 70045224. Bankierzant 100-002. Deutsche Bank Benin West, Kontolik. 1175-101. Bankierzant 100-000. To Deutsche Bank Benin West, Kontolik. 1175-101. Bankierzant 100-000.

Der Versuch wurde mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wiederholt. Die Höhe des Peaks wurde mit +350 mV festgelegt. Die Dosierung stellte sich jetzt automatisch ein und betrug schließlich 3,3 kg/10000 Ah. Nach der Reinigung wurden die spontanen Schwankungen im Elektrolyt ebenfalls ausgeglichen. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

	Alter Ah/l	Aussehen	Bruchelongation %	Gleichm. im Bohrloch	Grenzstrom A/dm ²
10	0	matt	5	schlecht	6,0
	2	gut	18	ausreichend	5,5
	4	gut	22	gut	6,0
	6	gut	22	gut	6,0
	8	gut	22	gut	6,0
15	10	gut	22	gut	6,0
	Reinig	ung			
	12	gut	17	ausreichend	5,5
	14	gut	22	gut	6,0
	16	gut	23	gut	6,0
20	- 18	gut	22	gut	6,0
	20	gut	23	gut	6,0

Die Ergebnisse zeigen, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren eine wesentlich gleichmäßigere Produktionsqualität erzielt wird. Ein Ausschuß entfällt. Es wurde die Meßordnung gemäß Figur 2 gewählt.

30

35

BEISPIEL 2

Einem Kupferbad der Zusammensetzung 200 g/l Kupfersulfat (CuSO₄. 5 H₂0) 60 g/l Schwefelsäure (konz.)

0,1 g/l Natriumchlorid

wurden

5. '

10

15

0,5 ml/l eines üblichen Glanzbildners auf Basis von Disulfid/Polyglykol und 0,5 ml/l eines üblichen Glanzbildners auf Basis von Safraninfarbstoffen zugesetzt. Als Anoden werden übliche Knüppelanoden eingesetzt, die mit 0,04 % Phosphor legiert werden.

Zunächst wurde der Elektrolyt nach konventioneller Methode mit jeweils 0,5 kg/10 kAh der Glanzzusätze dosiert. Nach einer Standzeit von 56 Stunden wurde wieder angefahren. Beurteilt wurde das optische Aussehen, die Einebnung und die Grenzstromdichte.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

20	Alter Ah/l	Aussehen	Einebnung %	Grenzstromdichte A/dm
	0	gut	60	10
0.	2	gut	60	10
25	Standzei	t 56 h		
		leicht ver schleiert	40	6
	4	fast gut	· 50	8
••	6	gut	60	10
30	• •			•

Der Versuch wurde mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wiederholt. Das Bad wurde kontinuierlich mit Wasser im Verhältnis
1+9 verdünnt und nach der Meßanordnung gemäß Figur 5 dosiert.
In Dosierpumpe I kam der erstgenannte, in Dosierpumpe II der
zweitgenannte Glanzzusatz zur Anwendung. Die Höhe der ersten
Referenzspannung wurde auf ÷1500 mV eingestellt, die zweite
auf 1700 mV.

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65:03:11, D-1000 Berlin 65 - Fur Besumer, Berlin Westering Mullershale (10-73). Telegrande, Someingcheme Berlin Wassladt, Dr. Herbert Ashils, Or. Christian Brutin, Or. Hend mannae, Horst Kramp, Or. Klaus Pottle, Dr. Horst, Wiss. Vicestizender des Austratiats, Hand-streggister, AG Char ottenburg 93 nRB 283 und AG Kumen, HB 0361. Berliner Schriftstan, Hand-streggister, AG Char ottenburg 93 nRB 283 und AG Kumen, HB 0361. Berliner Commedicank, AG Berlin Kompilier, 2005;000 Berliner handless- und Franklicher Bank, Berlin, Konto-Ne, 70045224. Bankleitzan, 100 200 Co. Postscheckamt Berlin Wast, Konto-Ne, 10 78-101, Bankleitzan, 100 100 10

Die Dosierung stellte sich zu Anfang auf etwa 0,5 kg/10 kAh ein. Nach einer Standzeit von 56 Stunden signalisierte die erfindungsgemäße voltametrische Überwachungsmethode einen Mangel an den beiden Glanzbildnern. Es wurden etwa 0,2 ml/l des zweiten Glanzbildners und 0,1 ml/l des ersten Glanzbildners automatisch dosiert. Erst dann pendelte sich die Dosierung auf etwa 0,5 kg/ 10 kAh ein. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

.0	Alter Ah/l	Aussehen	Einebnung %	Grenzstromdichte A/dm ²
	0	gut	60	10
	2	gut	60	10
4 6	Standzeit	56 h		
15		gut	60	10
	4	gut	60	10
	6	gut	60	10

Eine Verbesserung im Aussehen, in der Einebnung und in der Höhe der Grenzstromdichte wird durch das erfindungsgemäße Verfahren veranlaßt.

27

5

30

35

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65:03:11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher Berin-Wedding, Mülterstraße (10413). Teisgramme: Suneringsneime Berlin Vorstgend Dr. Herbert Asmis. Dr. Chiristian Brunn. Dr. Herbert Hannes, Horst Kramp, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Witzei. Vorstgender des Ausschlaften Hannestraß Hannestraßen Hanne

BEISPIEL 3

Der im Beispiel 2 beschriebene Versuch wurde gemäß durchgeführt. Hierbei wurde der zweite Glanzzusatz durch einen Amperestundenzähler über die Dosierpumpe I zu 0,5 kg/10 kAh dosiert. Über die Dosierpumpe II wurde der erste Glanzzusatz nach der erfindungsgemäßen voltametrischen Überwachungsmethode dosiert. Die Referenzspannung betrug hierbei + 1500 mV. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle aufgeführt:

10

5

Alter Ah/l	Aussehen	Einebnung %	Grenzstrondichte A/dm²
0	gut	60	10
2	gut	6o ·	10
Standze	it: 56 h		
	fast gut	50	8
4	gut	60	10
6	gut	60	10

Man erhält schon mit dieser vereinfachten Anordnung eine merkliche Verbesserung gegen iber dem ersten Ergebnis im Beispiel 2.

25

30

35

Postanschnift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - For Beslume: Senn-Alegon j. Mulegrafie (TD-75) Telegramine: Senn-Agriculture (Senn-Agriculture) Appropriate Of Herbert Asmits On Christian Brunn. Dr. Heinz Montoe, Horst Kramb, Or. Klaus, Rohieb. Or Horst, Mitoe, Horst Gender Hos Aussichs ers Heinzungen Hums in Die Bestehen Hong Bergement, Handerstehen 45. Des mittendung 93 HAB 283 und AG Kamphin HAB SWAT, Berner Gommerzbank HIB, Berin Ausstralie Hab Tub Konton Bank erstehen 15. Hande Berner Hande Berner Hande Berner Bern Berin Als Homeling Bank erstehen 153 TOS 95. Hossische Berner Aber in Albeit der 15 Februar 153 TOS 95. Hossische Berner Berner 15 Februar 155 TOS 95. Hossische Berner Berner 15 Februar 155 TOS 95. Hossische Berner Berner 15 Februar 155 TOS 95. Hossische Berner Berner Berner 155 TOS 95. Hossische Berner Berner Berner 155 TOS 95. Hossische Berner Berner Berner Berner 155 TOS 95. Hossische Berner Berner

PATENTANSPRÜCHE

- 1. Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern 5 durch Messung der maximalen Stromdichte und kontinuierliche automatische Zudosierung von Glanzzusätzen bei Feststellung von Sollwert-Abweichungen,dadurch gekennz e i c h n e t , daß die maximale Stromdichte mittels cyclischer Voltametrie gemessen und eventuelle Abweichun-10 gen vom Sollwert durch automatische Zudosierung mittels elektronischer Dosiereinrichtungen ausgeglichen werden.
 - 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 15 zur Messung ein Funktionsgenerator verwendet wird, der das Potential zwischen einer Bezugselektrode, vorzugsweise Silber/Silberchlorid, und einer rotierenden Platin-Scheibenelektrode zwischen den Umkehrpunkten -0,2V und +1,8 V mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec. cyclisch verän-20 _ dert.
 - 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sollwert +0,3 V gegen Silber/Silberchlorid beträgt.
 - 25 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sollwert von einem elektronischen Steuergerät überprift wird, das bei festgestellten Abweichungen Dosierimpulse auf eine Dosierpumpe überträgt und diese in Tätig-30 keit setzt.
 - 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektronische Steuergerät einen Komparator darstellt, der die von einem Potentiostaten am Maximum erzeugte Spannung im Zeitraum von etwa zwei Zyklen, vorzugsweise 1 Mi-35 nute, miteinander vergleicht.

-2-

Postanschrift: Scherling Aktiengesellschaft, Postfach 65:03:11, D-1000 Berlin 65 - Für Besücher, Berin-Vedding, Mullerdraße 170:178. Teisbramme, Burlingsnamle Berin

3

•

- 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgter Zudosierung eine Wartezeit von etwa 2 Minuten zur Stabilisierung des Systems eingehalten wird, bevor eine weitere Messung erfolgt.
- 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß saure Kupferüberzüge vom pH-Wert≤1 eingesetzt werden.
- 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Glanzusätze übliche Glanzbildner verwendet werden.
 - 9. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von Kupferüberzügen mit jeweils bestmöglichen physikalischen Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Anoden- oder Kathodenmaterial, vorzugsweise zur Verstärkung von Leiterbahnen auf gedruckten Schaltungen und zum Aufbau von Metallschichten auf Leitern oder Nichtleitern.

15

5

25

30

35

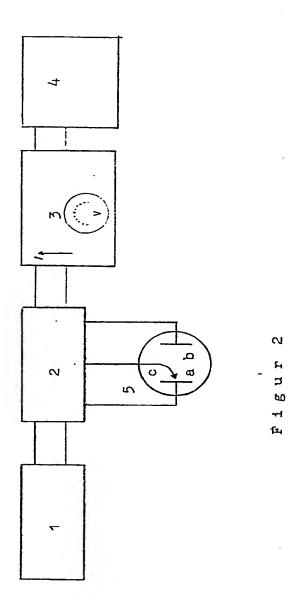
Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Pur Sesucher Berlin-Westing, Molerativie 175-78 - Twegramme Scheringsberie Berlin

Vorsiond Or Herden Asmis Or Othistian Brunn, Dr. Heinz Hannse, Horst Kramp Or Klaus Pone, Gr. Horst Wedel - Vorsitianizer has Austromatats; Hans-Jurgen Hamann 51b Ner Geselschaft Berin und Bergnamen - Handelsregister AG Chanditendurg 33 HRB 223 und AG Kamen HRB 2051 Berine Cummerzbank AG, Berlin, Kombilik 10570/509 Bankleitzaht 100 4000 Berliner Handels- und Frankfuner Bank, Berlin, Kombilik 70045224, Bankleitzaht 100 20209 - Deutsche Bank Berlin AG, Kombilik 24/1008 Bankleitzaht 100 700 10 Postatheckamt Berlin West, Kombilik 11 75-101 Bankleitzaht 100 100 10 9 S 4 M \supset ы -1 α [Z 4 Ueln

Postanschrift: Schering Aktlengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 + Fur Besucher Berkh-Wedding "Mulerstraße 170-179" Telegramme Scheringschaft Berkh

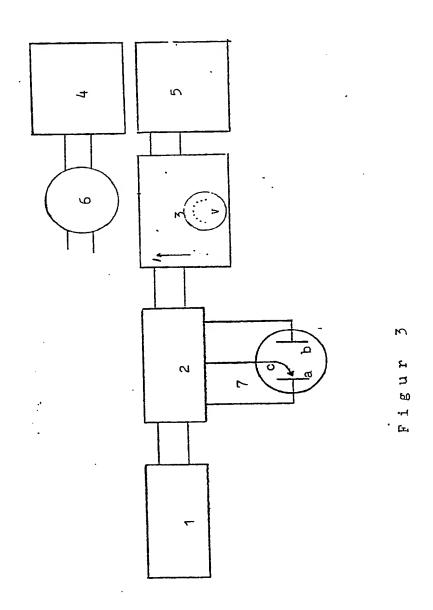
Norstand Dr. Herbeit Asins Dr. Christian Studi. Dr. Heinz Hannse Horst kramb, Dr. Klaus Pohile, Dr. Horst Mitze. Horston ter leb Aus prinstals Hannse Horst kramb, Dr. Klaus Pohile, Dr. Horst Mitze. Horston ter leb Aus prinstals Hannselfungen Humann Sitz ner Gesellschaft und Berny kann han derweipster AG Charmeneung 93 MAB 283 und AG Kamen HRB 1061. Ber ner Dummattochk AG, Berny hannselfungen ber 100 Ag Kamen 100 Ag 100. Berny kann hannselfungen Bank Berny AG, Kombeller 700 Mankelfzahl 100 202 00. De Bank Berny AG, Kombeller 875-001. Bankiertzahl 100 700 00. Proudum Bank Berny West, Kombeller 875-001. Bankiertzahl 100 100 100.

2/6



Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Fur Busucher Bernn-Viedtung Mullerstrade (70-75) Telegramme Sthernbungme Berlin

Vorstand Dr. Herder, Asmid, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz, Hannse, Horst Kramp, Dr. Klaus Ponte, Dr. Horst, Midel, Morst den der Ausschland handelsregibter. AG Charittenburg 93 HFB 283 und AG Kamen HRB 3551. Bernner Commercibin: AG 361 n. n. 2010 v. 108700500, Bankleitzen, 100,400,000. Bernner Handelsr- und Frankfurter Bank, Berin, Konto-Nr. 70045224. Bankleitzen, 100,202,000. Deutsche Bink, Berin, AG, Honto- v. 2415/08 Bankleitzen, 100,700,000. Poblischlocken Burin West, Konto-Nr. 11,5-101, Bankleitzen, 100,700,000. Poblischlocken Burin West, Konto-Nr. 11,5-101, Bankleitzen, 100,000.



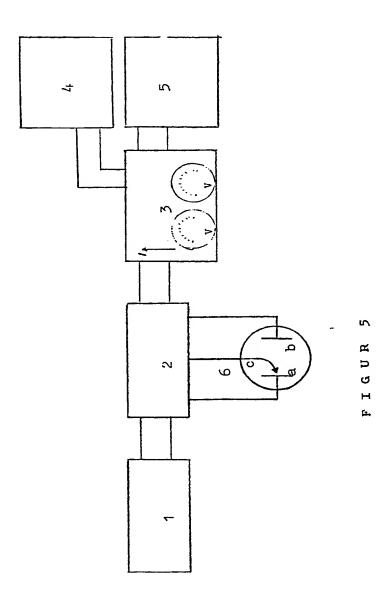
Postenschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besuchen Berlin-Westena, Millerstrade 170-178 - Telegramme Scheringpreime Sein in

Acceptability designing appropriate to the property of the pro

9 ~ 9 ω ω S တ 3 4 S 4 3 5 S $^{\circ}$ 4

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, 0-1000 Berlin 65 - Für Besuchen Benin/Verdung, Müllerdruße 170-173 - Telegramme Scheringdown e Berlin

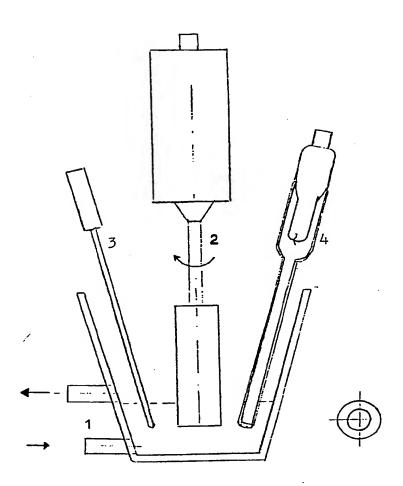
Worsland Dr. Herbert Asmis Dr. Christian Brunn Dr. Henz Hannse, Horst Kramb Dr. Kläus Ponte, Dr. Horst Witzet - Vorsitian for des Aufschriffen Hansel-Jurigen Hamsellingen ab Siz der Gesellschaft Berin und Bergnamen - Harzleisregister AG Charottenburg 33 Hi95 283 und AG Kamen HER 0051. Beriner Commercianik AG, Berin Komo-filt 70045224. Bankleitzen 100 4000. Beriner Handers und Franklurier Bank, Berin Komo-filt 70045224. Bankleitzen 100 2000. Deutsche Bank Berin AG, Komo-filt 70045224. Bankleitzen 100 2000. Deutsche Bank Berin AG, Komo-filt 70045224. Bankleitzen 100 2000. Deutsche Bank Berin AG, Komo-filt 70045224.



Poetanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 - Für Besucher Berlin-Weitzung, Mullerstreite 170-176 - Teie trammte Superindichen ei Berlin

Vorstand Dr. Herbert Asints, Dr. Caristian Brund. Dr. Heinz Hannse, Horst Kramp, Dr. Klaus Ponte, Dr. Horst Witzer (Vorsitzen der des Aufschlands dennichtungen Hannselberg 33 HRB 283 und AC Kamen HRB 0181 Benner Commerzbank AD Bunn nur 1004/1006 Bankelbant 1004/0000 Benner Handelsregister AG Charlottenburg 33 HRB 283 und AC Kamen HRB 0181 Benner Commerzbank AD Bunn nur 1004/1006 Bankelbant 1004/0000 Benner Handelsrund Frankführt Bank Bunn Konto-für 70045224 Bankelbant 101802 00 Ceutsone Bank Benn AC komptiv 101803 Bunkelbant 100700 00 Postschecksmit Benne Most Konto-für 1175401 Gankelbant 100700 10

6/6



Figur 6

Postanschrift: Schering Aktlengeseitschaft, Postfach 65 03 11, 0-1000 Berlin 65 - Für Sesucher: Berkn-Wedning Mislerstraße 170,475 Talegramme Scheringerinne Berkn

Vorsand Dr. Herbert Asmis, Dr. Christian Brund, Dr. Herbe Hurmos, Front Kramb, Dr. Klaus Ponte, Dr. Horst, Water, Voronzen ter des Hult offdrates, mand-uurgen munism Sizz der Gesenschaft, Bernn und Bergnamen, Handersregister, AG Chandrenburg 93 HRB 283 und AG Kamen mRB 6061. Beruner Commerciativ AG, Berlin, Komto-Vir. 1887/1630, Bankiertzaht 100 400 000 - Bertreir mandels- und Frankfurder Bank, Berlin, Konto-Vir. 1804-1824, Bankiertzaht 100 100 000 - Burtothe Bank, Berlin, AG, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt Burtin, Medi, Konto-Vir. 1875-100, Bankiertzaht 100 100 000 - Profischedvamt 100 100 000 - Profischedvamt 10

		 •	
	· ·		

(1) Veröffentlichungsnummer:

O 154 705 A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84115374.5

(51) Int. Cl.4: C 25 D 21/12

2 Anmeldetag: 13.12.84

30 Priorität: 03.02.84 DE 3404267

(7) Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin und Bergkamen, Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 (DE)

- (3) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.09.85 Patentblatt 85/38
- 84) Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB
- Weröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 12.11.86 Patentblatt 86/46
- Erfinder: Dahms, Wolfgang, Hermsdorferstrasse 53 A, D-1000 Berlin 26 (DE)
- Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern.
- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur vollautomatischen Steuerung der galvanischen Abscheidung von Kupferüberzügen aus sauren Kupferbädern durch Messung der maximalen Stromdichte und kontinuierliche automatische Zudosierung von Glanzzusätzen bei Feststellung von Sollwert-Abweichungen, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Stromdichte mittels cyclischer Voltametrle gemessen und eventuelle Abweichungen vom Sollwert durch automatische Zudosierung mittels elektronischer Dosiereinrichtungen ausgeglichen werden.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Kupferüberzügen mit jeweils bestmöglichen physikalischen Eigenschaften unabhängig vom eingesetzten Anoden- oder Kathodenmaterial, vorzugsweise zur Verstärkung von Leiterbahnen auf gedruckten Schaltungen und zum Aufbau von Metallschichten auf Leitern oder Nichtleitern.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 5374

		E DOKUMENTE	Betrifft	KLASSIFIKATION DER
ategorie	Kennzeichnung des Dokuments r der maßgebl	nit Angabe, soweit erforderlich, ichen Teile	Anspruch	ANMELDUNG (Int. Cl.4)
x,D	PLATING AND SURFACT März 1982, Seiten et al.: "Cyclic vo stripping analysis copper sulfate pla	1tammetric	1,5,7,	C 25 D 21/12
X,D	DE-A-2 757 458 (RINTERNATIONAL CORE * Seite 7, Zeilen	COCKWELL	1,5,7	
A	DE-A-1 933 262 (FERNSTEUERGERÄTE OELSCH MEIER)	ZACHARIÄ		
		-		
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
				C 25 D G 01 N
	·			
				·
	Der vorliegende Recherchenbericht wur			Prüter vorzand
	Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recht 12-08-1986		GUYEN THE NGHIEP
SI Y	KATEGORIE DER GENANNTEN D von besonderer Bedeutung allein von besonderer Bedeutung in Verl anderen Veröffentlichung derselb technologischer Hintergrund nichtschriftliche Offenbarung	betrachtet bindung mit einer D: en Kategorie L:	in der Anmeldu aus andern Grü	okument, das jedoch erst am oc eldedatum veröffentlicht worder ing angeführtes Dokument i inden angeführtes Dokument eichen Patentfamilie, überein- okument